

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-139749

(43)Date of publication of application : 01.06.1989

(51)Int.Cl.

C23C 4/02

C23C 4/06

C23C 4/12

(21)Application number : 62-297671

(71)Applicant : TOCALO CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1987

(72)Inventor : HARADA YOSHIO
OKA TAKASHI
TAKEUCHI JUNICHI

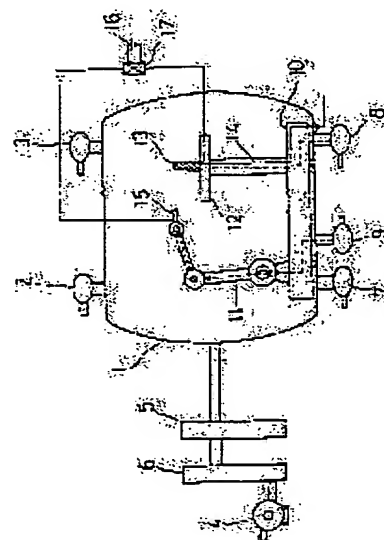
(54) SURFACE TREATMENT FOR BLADE MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a film free from oxides, having high adhesive strength to a blade member, and excellent in erosion resistance by preheating the surface of a member, such as steam turbine blade, and then thermally spraying an alloy of Fe-group metals or carbide cermet, etc., onto the above surface in an oxygen-free atmosphere.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum chamber 1, equipped with a blade member 13, such as steam turbine blade, and a thermal spray gun 15 is evacuated, and then, an Ar gas is introduced via an inlet 7 to provide a thin Ar-gas atmosphere. Plasma arc discharge is initiated by using the thermal spray gun 15 as a cathode and also using a blade member 13 to be treated as an anode, by which the blade member 13 is preheated and also the surface of the member 13 is cleaned.

Subsequently, an Ar gas is supplied again via the inlet 7 to provide an Ar-gas atmosphere and the thermal spray gun 15 and the blade member 13 are switched to anode and cathode, respectively, and an alloy of iron-group metals, such as Ni, Co, Fe, etc., or a hard material, such as carbide cermet, is thermally sprayed from the thermal spraying gun 15 onto the blade member 13. By this method, a hard and heat-resisting sprayed deposit free from oxides and pores and excellent in adhesive strength is formed on the surface of the blade member 13, by which the erosion resistance of the blade member can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-139749

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月1日

C 23 C 4/02
4/06
4/12

6686-4K
6686-4K
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 翼部材の表面処理方法

⑯ 特 願 昭62-297671

⑰ 出 願 昭62(1987)11月27日

⑱ 発 明 者 原 田 良 夫 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号
⑲ 発 明 者 岡 隆 京都府京都市西京区桂千代原町25番地の58
⑳ 発 明 者 竹 内 純 一 兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番12号-705
㉑ 出 願 人 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
㉒ 代 理 人 弁理士 小川 順三

明 細 書

1. 発明の名称

翼部材の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 予熱した被処理材表面に対し、Ni系、Co系、Fe系各合金あるいは炭化物と金属とのサーメットなどの硬質溶射材料を、実質的に酸素を含まない低圧アルゴンガス雰囲気中で溶射することを特徴とする翼部材の表面処理方法。

2. 被処理材の上記予熱は、プラズマ溶射ガンを陰極とし、該被処理材を陽極としてアークを発生させることにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の表面処理方法。

3. 予熱した被処理材表面に対し、Ni系、Co系、Fe系各合金あるいは炭化物と金属とのサーメットなどの硬質溶射材料を、実質的に酸素を含まない低圧アルゴンガス雰囲気中で溶射し、引き続き上記硬質溶射材料の供給を止めてプラズマアークだけを発生させることにより溶射皮膜を加熱熔融させることを特徴とする翼部材の表面

処理方法。

4. 被処理材の上記予熱は、プラズマ溶射ガンを陰極とし、該被処理材を陽極としてアークを発生させることにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の表面処理方法。

5. 予熱した被処理材表面に対し、Ni系、Co系、Fe系各合金あるいは炭化物と金属とのサーメットなどの硬質溶射材料を、実質的に酸素を含まない低圧アルゴンガス雰囲気中で溶射し、引き続き上記硬質溶射材料の供給を止めてプラズマアークだけを発生させることにより溶射皮膜を加熱熔融させ、その後上記硬質溶射材料をアルゴンガス雰囲気下で再溶射することを特徴とする翼部材の表面処理方法。

6. 被処理材の上記予熱は、プラズマ溶射ガンを陰極とし、該被処理材を陽極としてアークを発生させることにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、翼部材の表面処理方法に関し、特に火力、原子力および地熱各発電用スチームタービン翼、各種送風機翼、各種攪拌用プロペラおよびスクリー、各種ポンプスリーブなどの翼部材の耐エロージョン性を改善するのに有効な方法についての提案である。

(従来の技術)

一般に、翼部材とりわけスチームタービンは、火力発電プラント、原子力発電プラントをはじめ地熱発電プラントなどで用いられているが、つぎのような性質を具備することが要求されている。すなわち：

① 動翼については、運転中の遠心力やスチーム推力による曲げ応力、および振動応力をうけることから、クリープ破断強さなどの高温強度に優れていることが必要であり、またこの動翼が比較的低い温度環境下で使用される場合には、常温降伏強さと靱性に優れていると共に疲労強度や切欠き感受性、耐エロージョン性などにも優れ、しかも鍛造および溶接加工が可能なことが要求される。

しかし、これらの材料で製造された動翼および静翼は、長期間の使用により次の問題点が生じることが判った。

- (1) スチーム中に含まれている各種成分(例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 など)がタービンの動翼・静翼に衝突するので、その翼部材の一部が、いわゆるエロージョンを起こし、動・静翼としての性能が低下、ひいてはタービン効率の低下を招く。
- (2) 高温、高圧のスチームを製造するボイラにおいては、スチーム中に酸化生成したスケールが混入するので、このスチームがタービン部に供給されると、該スチーム中の酸化スケール粒子によってタービン動・静翼がエロージョンを受ける。
- (3) スチームはタービン中を通過するに従って、その温度ならびに圧力が低下するが、そのために該スチームの一部は水滴化して回転する動翼と衝突し、その結果、翼部材表面はエロージョンによる損傷を引き起こす。一般に、この損傷

一方、静翼については、遠心力は受けないものの、高い曲げ応力を受ける。このため良好な高温強度や溶接性が必要となる。

従来、かかる動翼および静翼については、上述のごとき要請に対してその使用温度に応じ、第1表に示すような材料(この他最近ではTi合金(Ti(残)-6Al-4V)も使用されている)が使われている。

第 1 表

区分	温度区分(℃)	適用材料
動翼	538以下	12Cr鋼, 12Cr-Mo 鋼, 12Cr-Mo-V 鋼, 12-4PH鋼
	500~600	12Cr-Mo-V 鋼, 12Cr-Mo-Nb-V鋼 12Cr-Mo-Ni-W-V鋼
	600以上	K42B, Nimonic 80A
静翼	400以下	12Cr鋼, 13Cr-Al鋼
	400~538	13Cr-Al鋼, 12Cr-Mo鋼
	538以上	12Cr-Mo-Nb-V鋼, 12Cr-Mo-Ni-W-V鋼

現象をドレンアタックと呼んでおり、これもスチームタービンにおける重要な解決課題の1つである。

スチームタービン翼が抱えている上述のような問題点に対し、従来いくつかの解決方法が提案されている。例えば、特公昭61-6242号公報に開示されているように、スチーム中の固形水質成分やボイラチューブ材料の酸化粒子によるエロージョンを防止するために、翼表面、特に静翼の表面をボロンの拡散浸透によって硬化する方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前述のような従来技術については、なおつぎのような問題点が残っていた。すなわち、前者の“ボロン拡散浸透法”は、翼部材をボロン含有の高温溶融塩中に長時間浸漬したり、またボロンを含む粉末中やガス中で長時間高温状態に維持することによりボロンを翼部材中へ拡散浸透させるため、表面は硬化するものの翼部材自身の機械的性質が劣化する欠点があった。しかも、このようにして拡散浸透させたボロン層は、硬質

ではあるが非常に脆い欠点があり、十分な対策とはなっていないかった。

また、ドレンアタックを防止する方法として、古くから行われている当該箇所への硬質合金板（例えばハステロイ合金板）をライニングする方法は、流体力学的にドレンアタックが発生する位置がほぼ限定されているため、該当部に翼部材よりも硬質のステライト合金板を銀ろうを介して取付ける方法である。ところが、この方法は銀ろうによるステライト合金板の取付作業に熟練を要するため、未だに手作業に頼っており、しかも熟練者が作業してもなお合格率が低いのが実情であり、コストアップと信頼性に乏しいという欠点があった。しかも、かかる銀ろうは低融点金属(Cd)を含んでいるものがあって、人体に有害である。さらに、タービン動翼として運転中に銀ろう部そのものの微小欠陥を因とする疲労亀裂が多く発生し、ステライト合金板が翼部材表面から剝離飛散してタービンプラントに重大な損傷を誘発させることがあった。

る。

(作 用)

以下に、前記課題解決手段に想到するに至った背景について詳述し、合わせて表面処理方法の具体的内容について説明する。

一般的な溶射法は、大気雰囲気中で溶射するので、溶射材料は加熱溶融に伴って酸化物となる。このようにして得られた酸化物を含む溶射皮膜は、一般に塑性変形しにくくかつ脆い酸化物粒子を介して結合した堆積層であるから、上記粒子間には気孔発生の主因である微少な空間が生成する。その結果、このような溶射層は、その後加熱したとしても上記酸化物粒子の存在が障害となって金属粒子どうしの相互融合が阻害されるからポーラスな皮膜しかできない。しかも、金属粒子を取り囲む酸化物は、被処理材（翼部材）に対しても冶金的作用の障害となるので、溶射材料成分が被処理材表面に十分拡散浸透することなく、単なる機械的結合に止まる。要するに、かかる理由で、従来の皮膜はこれが剝離しやすいのである。

本発明の目的は、翼部材自体の劣化やライニングしたステライト合金板の劣化といった弊害のない耐エロージョン性に優れた翼部材を製作するのに有効な表面処理方法を提案するところにある。

(問題点を解決するための手段)

前述の如き要請に対し本発明は、耐エロージョン性に優れたスチームタービン翼を製造するに当り、合金やサーメット材料のごとき硬質材料を無酸素雰囲気下で溶射肉盛りするという表面処理方法を採用することとした。

すなわち、まず翼部材を無酸素雰囲気下においてプラズマアークを使って予熱し、引き続きNi, Co, Fe系合金あるいは炭化物サーメットなどの硬質溶射材料を溶射することにより、そして場合によってはさらに得られた上記溶射皮膜をプラズマアークを使って加熱し溶融させることにより、さらにはまた上記加熱溶融後に再び溶射を行うことにより、いわゆるタービン翼の表面に、酸化物を含まず無気孔で密着性に富む溶射皮膜を翼部材自体に熱的影響を与えずに形成するのである。

一方、このような状況の下で溶射層を単に厚く形成しても、層が厚くなる分だけその表・裏面での冷却速度の違いに起因した内部応力が発生し、却って容易に剝離しやすくなるので、通常大気溶射では0.5mm以下、厚くても1.0mmを上回る皮膜形成は行わない。

そこで本発明では、溶射環境から酸素を除き、低圧のアルゴンガス雰囲気中で被処理材を予熱して溶射を行うこととした。その結果、溶射層を構成する金属粒子は、酸化物を含まず、粒子は相互に融合しやすくなるため無気孔な溶射層を形成し、さらに被処理材を予め予熱した場合には内部応力が熱的に解放されるので、膜を厚くしても前述の如き問題は発生しない。

さらに、酸化物粒子の存在がないので被処理材の表面では金属どうしが直接接触するので、両金属が相互に拡散浸透し合い、冶金的に強固に結合した皮膜が形成される。

次に、本発明処理方法の詳細を説明する。

第1図は、本発明にかかるタービン翼部材の要

面処理方法を実施する際に用いる装置について示す。この図において、図示の符号1は溶射雰囲気を作成するためのチャンパーである。このチャンパー1には、排気用バルブ2、吸気用バルブ3が配設してあり、またチャンパー1内のガスを吸引する真空ポンプ4が、雰囲気ガス中の粉塵類を除去するためのマルチサイクロン5およびフィルター6を介して接続してある。さらにこのチャンパー1には、内圧保持用のアルゴンガス供給管7、翼部材である被処理材冷却用のアルゴンガス冷却管8、および溶射ロボットモータ冷却のために用いるアルゴンガス冷却管9が取付けられている。

上記チャンパー1内には、プラットフォーム10が設置してあり、そのプラットフォーム10上には、溶射ロボット11と回転台12が設置してあり、その回転台12上には被処理材13が設置される。そして、該被処理材13に対しては、温度計測用の熱電対14が、また溶射ロボット11の先端部には溶射ガン15がそれぞれ取付けてあり、いずれもチャンパー1の外から制御できるように構成してある。前記溶

射ガン15には、雰囲気調整も考慮しプラズマ発生ガスとしてアルゴン、水素、窒素などのガス類を用いる。そして、この溶射ガン15と被処理材13とはチャンパー外に接続され、両者は必要に応じて極性が変えられるようになっている。

次に、上記装置を使って硬質材料を溶射被覆する方法について具体的に説明する。

- (1) チャンパー1に取付けられている吸・排気用バルブ2、3およびアルゴンガス供給管7を閉とした後、真空ポンプ4を作動させてチャンパー1内の空気を系外に排出し、内圧を $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$ mbr(ミリバール)とする。
- (2) 次に、アルゴンガス供給管7を開とし、チャンパー1内に内圧: 60 mbr程度の希薄なアルゴンガス雰囲気を構成する。
- (3) その後、再び真空ポンプ4を作動させてチャンパー1内のアルゴンガス圧力を20 mbrとした後、溶射ガン15を作動させてプラズマアークを発生させると共にそのアークの先端を翼部材である被処理材の表面近傍へもって行き、該被処

理材を加熱する。

- (4) この被処理材の加熱は、外部電源の接続を、溶射ガン15の方を陰極とし被処理材13の方を陽極として、プラズマアークを被処理材13の表面を巡回掃走させることにより行う。この処理によって被処理材13の表面は清浄化されるとともに加熱、昇温され、被処理材13の予熱が果たされる。予熱の温度は、Ni系、Co系、Fe系各合金材料の場合、通常 500~900 °Cが適温であるが、材質の機械的性質に悪影響を与えない限り任意に選択できる。
- (5) なお、前記工程(3)と(4)の処理時、冷却用のアルゴンガス供給管7は開とし、熱電対によって指示される温度を監視しながら被処理材13が過熱されないように制御する。もっとも、たとえ過熱されても雰囲気中には酸素が含まれていないため該被処理材13が酸化されるおそれはないが、過熱による基質の冶金的变化を少なくする意味で上記温度制御は必要である。
- (6) 被処理材13の表面を清浄にするとともに予熱

を完了したら、再びアルゴンガス供給管7を開としてチャンパー1内の圧力を200 mbrとする。

- (7) その後、溶射ガン15の極性を陰極から陽極へ、また被処理材13の方を陽極から陰極へそれぞれ切換え、硬質溶射材料を被処理材13の表面へ所定の厚さに溶射する。

このようにして被覆形成した溶射皮膜は、雰囲気中に酸素がないため酸化物をほとんど含まず、無気孔で緻密な状態を呈し、大気中のプラズマ溶射皮膜特有の微小金属粒子が堆積したような組織とは異なるものである。そのうえ、該溶射皮膜は酸化物を含まないために被処理材13の基体との結合も緊密であり、被処理材13の予熱温度および硬質溶射材料の化学組成の選択によっては両者を冶金的に結合させることもできる。

本発明の別の工程例として上記(7)の処理後、引き続き次のような処理を行えば、溶射皮膜の被処理材13への冶金的结合は一層確実なものとなる。すなわち、

- (8) (7)の処理後、溶射材料の供給を中止してプラ

ズマークだけを発生させ、これを再び溶射加工面へ近づけて生成した溶射皮膜を加熱溶融させる。

(6) 溶射皮膜を厚くするには、(7)の処理によって溶射厚さを大としてもよいが、(7)と(8)の処理を繰返すことによっても可能である。

(9) 本発明のさらに別の工程例として、上記(6)の処理後に再び(7)の溶射処理を繰返して溶射皮膜を被成させる。

(10) (7)、(7)+(9)または(7)+(8)+(9)の処理が終了すれば、真空ポンプ4と供給アルゴンガス量を調整してチャンパー1内のガス圧力を10 mbr程度とした後、再びアルゴンガスをチャンパー1内に導入して100mbr圧力とし、このままの状態で30～60分間放置する。

この処理中は常に真空ポンプ4を動かし、新しいアルゴンガスを外部から供給しているため、被処理材13の温度は次第に低下してくる。

(11) 30～60分間放置後、アルゴンガス供給量を大とし、大気圧程度にするとともに真空ポンプ4

の運転を中止する。次いで、吸気用バルブ3および排気用バルブ2を開として、大気とチャンパー1内の圧力差がなくなったことを確認してから該チャンパー1の蓋を開き、被処理材13を外に取り出す。

このようにして各工程を経て異部材表面に形成された溶射皮膜は、粒子間および基地(異部材)との結合力が非常に大きいため、1～2mmの厚膜でも剝離することではなく、硬質の溶射材料を適宜選択してタービン翼表面へ被覆形成させることができる。

なお、上記溶射層をその後加熱して溶融させる処理を施す場合、被処理用異部材をマイナスに印加しておく、表面がより清浄化されるので、溶射時の必須工程であるブラスト処理を施すまでもなく溶射作業の続行が可能である。また、この溶射層の加熱溶融に際しては、被処理材に熱電対を取付け、冷却用アルゴンガスを冷却管8を通じて供給することによってその温度を制御すれば、被処理材の材質に熱的な悪影響を与えることはない。

さらに本発明の表面処理方法によれば、炭化物を溶射しても酸化物に変化することがないので、その高い硬度をそのまま維持することができる。ただ炭化物と金属を混合したサーメットを溶射材料として使う場合、工程(6)の溶射皮膜のプラズマアーク加熱の際、金属のみが溶融する温度にとどめることが必要である。

以上説明したような方法によって表面処理されたスチームタービン翼は、その表面に従来の溶射層とは全く異なった緻密で高密着性の皮膜を形成しているので、長期間にわたって優れた耐エロージョン性を発揮し、現用の銀ロウを用いたステライト合金板を取付けたタービン翼の欠点を完全に解消できる。

(実施例)

例-1

被処理材としてスチームタービン翼材料のJIS G 4319、SUS 403FB材を選び、これを加熱炉中で1100～1200℃に加熱した後、炉外に取り出して鍛造し、冷却後巾50×長さ100×厚さ20mmの寸法に

加工した。

一方、溶射材料として、第2表に示す化学成分(A～G)のものを用いた。すなわち、符号A、B、CはCo系合金、D、FはNi系合金、Eは鉄系合金、Gはセラミックスと金属を混合させたサーメット材料であり、いずれも皮膜を形成すれば高い硬度が得られるものである。

本発明の溶射皮膜形成のための処理は、第1図に示した装置を用いて厚さ1.0mmとなるように行った。その結果を第3表の試験№1-1～1-7として示した。

次に、比較例として、大気中のプラズマ溶射法、無処理材およびスチームタービン翼用として市販されているステライト合金板(1.0mm厚)を市販の銀ロウで被処理材の表面に貼り付けたものを用いた。その結果を第3表中の試験№1-8～1-16として示す。

第 3 表

区分	試験 №	溶射材料 表面状態	硬 さ HV	試験後の 表面状態	重 量 減少比
本 発 明 例	1-1	A	620~640	中央部変色	1.0
	1-2	B	370~390	中央部潰食傾向	1.8
	1-3	C	670~680	中央部変色	1.1
	1-4	D	630~650	中央部変色	1.2
	1-5	E	720~750	中央部変色	0.9
	1-6	F	290~330	中央部潰食傾向	3.6
	1-7	G	900~1010	中央部変色	0.7
比 較 例	1-8	A	625~650	中央部皮膜脱落	8.2
	1-9	B	360~390	中央部皮膜脱落	10.7
	1-10	C	675~688	中央部皮膜脱落	7.4
	1-11	D	640~660	中央部皮膜脱落	8.4
	1-12	E	725~755	中央部皮膜脱落	6.9
	1-13	F	278~350	中央部皮膜脱落	20以上
	1-14	G	900~1100	中央部皮膜脱落	20以上
	1-15	無処理	270~290	中央部潰食顕著	20以上
	1-16	ステライト合 金板貼付	620~640	中央部潰食傾向	4.0

(備考) 硬さはマイクロビッカース硬さ計を用い 100g の荷重で5点測定し、その範囲を示した。
重量減少比は本発明方法の溶射材料Aの皮膜を1.0として、その比で示した。

第 2 表

符 号	化 学 成 分 (重量%)								備 考
	Co	Cr	W	C	Fe	Ni	Mo	他	
A	残	30	12	2.5	3	-	-	-	コバルト系 合金
B	残	27	-	0.25	2	2.5	5	-	
C	残	32	17	2.5	3	-	-	-	
D	-	15	-	0.75	4	残	-	Si 4 B 3.5	ニッケル系 合金
E	-	16	4	0.1	5	残	17	-	
F	23	15	-	0.4	残	13	7	-	鉄系合金
G	WC (50%) + A合金 (50%)								複合金

溶射皮膜の耐エロージョン性については、周波数:18.7KHzのフェライト振動子を備えた磁歪振動式キャビテーションエロージョン試験装置を用い、その先端に溶射肉盛り済みの被処理材から採取した磁歪用の試験片を取付け、これを20℃の水道水中に浸漬して1時間振動させた後、これを取り出し、試験前後における試験片の外観観察および重量減少比を調査した値である。磁歪振動時キャビテーションエロージョン試験装置および同試験片の形状を第2図および第3図に示す。

第3図に示す装置は、水槽系と振動子系からなり、水槽28中の水道水25は、タンク24からポンプ27を作動させることによって循環させることができ、水槽中には常に清浄な水道水が供給されるようになっている。一方、振動子21にはフェーン22が設けられており、その先端には試験片23が取付けられている。該試験片23の表面には皮膜29が形成されており、この部分が水道水中に浸漬されている。超音波発生装置26をONにすると振動子21が振動し、フェーン22を通じてその振動が試験片23

に伝わり、上下動を繰返す。この振動が非常に早いいため、試験片23の皮膜29形成面にはキャビテーション現象が発生するので、この作用を利用して皮膜の耐エロージョン性を評価する。

第3表にその試験結果を示す。この第3表から判るように、無処理材(No.1-15)では、試験片の中央部にキャビテーションエロージョンによって潰食孔が発生した。これに対し現行のステライト合金板を貼付けたもの(№1-16)は、潰食孔は小さく、耐エロージョンは認められるものの、従来技術の項で述べたような工作上的の問題点が多く見られた。

また、大気中のプラズマ溶射皮膜(№1-8~1-14)では、その硬さは本発明の皮膜とはほぼ同等の値を示すにも拘わらず、すべての試験片において大きな潰食孔の発生と重量減少が認められて耐エロージョン性に極めて乏しいことが判明した。この原因は、大気中のプラズマ溶射法では硬質の材料を溶射しても、その皮膜は酸化物を含む多孔質なものとなるため、粒子間結合力が弱く、超音波

振動により発生したキャビテーション現象により脱落したものと考えられる。

これに対し、本発明の表面処理方法で得られた皮膜(No.1-1~1-7)の大部分は、潰食の発生がなく、潰食が発生したとしても、その程度は軽微であった。したがって、試験前後の重量差が少なく、耐エロージョン性に優れていることが判明した。これは本発明の方法で得られる皮膜は緻密で酸化物を含まないため、粒子の結合力が強く、又WCのような炭化物は酸化物へ変化せず高硬度を維持している結果が現れているものと思われる。

例-2

実施例-1と同じ、巾50×長さ100×厚20mmの寸法の試験片を製作し、アルミナ粉末を用いてブラスト処理した後、次の要領で本発明方法に従う溶射肉盛りを行った(No.2-1~2-7)。

- (1) 溶射法により膜厚を1.1 mmに形成させたもの
(上述した工程(7)で止めることによって膜厚を形成させたもの)

- (2) (1)の皮膜をプラズマアークによって溶融させ

- たもの(7および(8)の工程を経たもの)
(3) (2)の皮膜の上に再び溶射皮膜を形成させたもの(同上(8)の工程後再び(7)の工程を経たもの)

以上の溶射肉盛りにより、従来の大気中のプラズマ溶射法では不可能な厚膜が得られ、特に(3)の操作により形成された皮膜は1.4 mmに達した。

比較例(No.2-8~2-14)として、大気中のプラズマ溶射法により、皮膜厚さ0.5 mmと0.7 mmの試験片を作り、850℃×15分加熱→20℃の水中投入の繰返しの熱衝撃試験を実施し、皮膜の剝離面積が全体の10%に達した時の回数をもって耐熱衝撃性を評価した。

第4表はその結果を示したもので、本発明の方法で形成された皮膜(No.2-1~2-7)は、(1)溶射のみ、(2)その皮膜を溶融したもの、(3)溶融後の皮膜上に再び溶射を加えたもの、のいずれも10回以上の熱衝撃試験に耐え、剝離するものはなかった。

第 4 表

区 分	試 験 号	溶 射 材 料	溶 射 の み 膜 厚 1.1 mm	溶 射 後 溶 融 膜 厚 1.0 mm	溶 射 後 溶 融 し おぼつかず溶射 膜 厚 1.4 mm	比 較 例			
						膜 厚 0.5 mm	膜 厚 0.7 mm	溶 射 の み	
本 発 明 例	2-1	A	10 以上	10 以上	10 以上	2	1		
	2-2	B	10 以上	10 以上	10 以上	3	1		
	2-3	C	10 以上	10 以上	10 以上	1	1		
	2-4	D	10 以上	10 以上	10 以上	2	1		
	2-5	E	10 以上	10 以上	10 以上	1	1		
	2-6	F	10 以上	10 以上	10 以上	1	1		
	2-7	G	10 以上	10 以上	10 以上	3	1		
比 較 例	2-8								
	2-9								
	2-10								
	2-11								
	2-12								
	2-13								
	2-14								

(備考) 数字は、溶射皮膜の剝離面積が全体の10%以上に達したときの試験回数を示し、10回の試験後異常が認められないものは10以上と表示した。

すなわち大気中でプラズマ溶射した皮膜は、1~3回の熱衝撃回数で皮膜が剝離した。この原因は、この種の溶射法では厚膜に属する0.5~0.7 mmに達する溶射を行ったため、内部応力が大きくなり、母材との結合力が小さくなったためであり、在来の溶射法では肉盛りの皮膜形成ができないことを示している。

なお、本発明方法で得られた皮膜が良い結果を示すのは、実施例-1でも述べたように、雰囲気中に酸素を含まないために試験片の予熱を行っても酸化スケールのような溶射皮膜の密着性を妨害するような異物が生成せず、緻密で密着性に優れた皮膜が形成されたためである。また、試験片を予熱しているため、この上に形成された皮膜の応力は直に熱的に解放される結果、内部応力の小さい皮膜となるため密着性に富んだ厚膜形成が可能となったものと思われる。

例-3

実施例-1と同じ巾50×長さ100×厚さ20mm寸法の試験片を製作し、第2表に示す溶射材料Bお

よびDを用い、該試験片上に次の要領で3.0 mm厚の溶射肉盛りを行った。

(1) 実施例1および2と同じ要領で、0.5 mm厚の初期溶射皮膜を形成させ、次いで該皮膜をプラズマアークで加熱することにより皮膜全体を軟化させると同時にその一部が溶融しはじめる状態にまで導いた後、アルゴンガスを導入して試験片の温度を900℃に低下させ、その後再びその表面に溶射皮膜を0.5 mm形成させた。こうした操作を繰返すことによって膜厚3.0 mmの溶射肉盛層を形成させた。

(2) 上記(1)の方法において、最初の溶射皮膜をD溶射材料を用いて0.5 mm厚に形成させ、これをプラズマアークで加熱溶融後次の溶射をB溶射材料を使って0.5 mm厚に溶射し、こうした加熱溶射の処理を繰返すことによって、3.0 mm厚の溶射肉盛層を形成させた。

以上の溶射肉盛試験片(№3-1~3-3)と、比較例(№3-4~3-5)として大気中のプラズマ溶射法によりBとDの溶射材料を用い、前者を厚さ

0.5 mm、後者を0.7 mmに溶射した試験片を製作した。(大気中のプラズマ溶射法では0.9 mm厚以上の膜厚を形成すると、容易に剝離したので0.7 mm厚にとどめた。)

以上のようにして製作した試験片を、850℃×15分加熱後20℃の水中投入の繰返しの熱衝撃試験を実施し、皮膜の剝離面積が全体の10%に達したときの回数をもって耐熱衝撃性を評価した。第5表は、この結果を示したもので、本発明の方法で得られた皮膜(№3-1~3-3)は、BおよびDをそれぞれ単独で溶射肉盛したものは勿論のこと、両者を交互に溶射肉盛したものも、すべて10回以上の熱衝撃試験に耐え、剝離するものはなかった。これに対し、大気中でプラズマで溶射した皮膜は、2~3回の熱衝撃回数で剝離した。

以上の結果から、本発明の溶射肉盛層の密着性が極めて優れていること、および比較例の大気中のプラズマ溶射皮膜が耐熱衝撃性に乏しい理由は実施例-2に記載した通りであると推定される。

第5表

区分	試験 №	溶射 材料	溶射 膜厚 (mm)	溶射・溶融 の繰返しに よる膜厚 (mm)	熱衝撃試験合格 回数 (850℃×15分× 20℃水中投入)
本発明	3-1	B	—	3.0	10以上
	3-2	D	—	3.0	10以上
	3-3	D,B	—	3.0	10以上
比較例	3-4	B	0.5	—	3回
	3-5	D	0.7	—	2回

(備考) 熱衝撃試験回数の数字は、溶射皮膜の剝離面積が全体の10%以上に達したときの回数を示した。

評価基準は第4表と同じ。

例-4

被処理材として実施例-1と同じ材料と試験片を用い、溶射材料としてJIS G 4403のSKH 2相当、SKH 53相当およびSKH 59相当の粉末を用い、第1図の装置により厚さ1.2 mmの皮膜を形成させた。その後1250℃油冷の焼入れ、550℃空冷の焼戻し処理を行い、それぞれの皮膜について遊離式振動試験装置により耐エロージョン性を調査した。

比較例としては、無処理材と市販ステライト合

金板の銀ロウ貼付け材を用いた。第5表は、これらの試験片の耐エロージョン性を示したもので、本発明実施例(№3-1~3-3)において形成した皮膜は、高速度鋼のような材料に対しても十分適用できることが判明した。

第6表

区分	試験 №	溶射材料 又は 表面の状態	硬 さ	試験後の 表面状態	重 量 減少比
			mHv		
本発明例	4-1	SKH 2相当	780~832	殆んど変化なし	1.0
	4-2	SKH 53相当	800~865	殆んど変化なし	1.0
	4-3	SKH 59相当	830~865	殆んど変化なし	1.1
比較例	4-4	無処理	170~190	中央部潰食	20以上
	4-5	ステライト 合金板 貼付け	620~640	中央部多少潰食	4.6

例-5

実施例1~4の結果から明らかなように、本発明の方法によって得られる溶射肉盛層は、耐キャビテーションエロージョン性および耐熱衝撃性に優れていることが判明した。そこで、本発明の方法をスチームタービン動翼へ適用することとした。

第4図(a)は、スチームタービン動翼の外観を示したもので、A部はタービン動翼として運転中、流動するスチームや水滴（ドレン）に曝露される部分であり、B部はタービンディスクにはめ込まれる部分の図である。

本発明の溶射肉盛は、上記A部に対し以下の(a)、(b)、(c)に示すような態様で施工する。

(a)は、スチームに曝露される部分を全面にわたって溶射肉盛したもの、（第4図a）

(b)は、動翼の先端部と背面、腹面部のそれぞれ略1/2の面積を溶射肉盛したもの、（第4図b）

(c)は、動翼の翼尾部とその周辺に溶射肉盛を施したもの、（第4図c）

第4図(d)は、従来から行われている市販のステライト合金板を銀ロウによって貼付けたものの例である。

12%Crを用いたスチームタービン動翼（A部の長さ285mm、巾26mm）を製造し、その動翼に第2表のA～CおよびCr₂Cr₂(80%)-Ni(16%)-Cr(4%)の溶射材を、1.2mm厚さの皮膜を、第4図の(a)、

(b)、(c)のように形成させた。一方、比較例として、市販ステライト合金板1.2mm厚を銀ロウ付けにて貼付けたものを用い、両者を約1カ年同条件で実験タービン翼として運転させて比較した。運転時の水蒸気温度は平均132℃、回転数は毎分3600回転とした。

1年後、使用したタービン動翼を点検したところ、本発明の方法で製造された動翼には全く異常は認められなかった。これに対し、在来工法のステライト合金板を貼付けたものは、微小ではあるがエロージョンの発生が認められるとともに銀ロウ部に疲労亀裂と思われる欠陥の発生が多く認められた。

例-5

この例は、-6Al-4V-残Tiを素材とする実施例5と同寸法の動翼を製造し、又同じ溶射材料により第4図の(a)、(b)、(c)のように本発明の溶射加工を行った。但し、溶射皮膜の厚さは0.5mmである。

このタービン動翼を実施例5と同じ条件で運転

中のスチームタービンに取付け、約一年間連続運転させたが、全く異常は認められなかった。

このように、本発明方法は、化学成分の異なる溶射材料は勿論のこと、異材質においても鉄鋼系材料に限定されず、酸化皮膜が形成され易く、従来方法では溶射加工が困難で、高い密着性の皮膜が得られないTi合金に対しても、十分適用できることが確認された。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明の方法により製造したスチームタービン翼は、その製造工程において大気中の酸素の作用を防止できるので、形成される皮膜は酸化物を含まず、翼材との密着力にも優れているために、卓越した耐エロージョン性を有することが明らかとなった。しかも、翼材の予熱温度を高くすることができるので、高温状態で形成された皮膜中の残留応力が熱的に解放された状態となっているため、大気溶射法では不可能な厚膜、優れた溶射肉盛りとも称し得る耐エロージョン皮膜をつくることが可能であり、広範な用途

に適用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の実施に用いる装置の略線図、

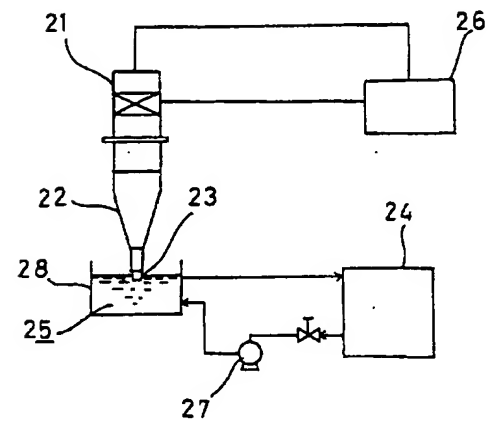
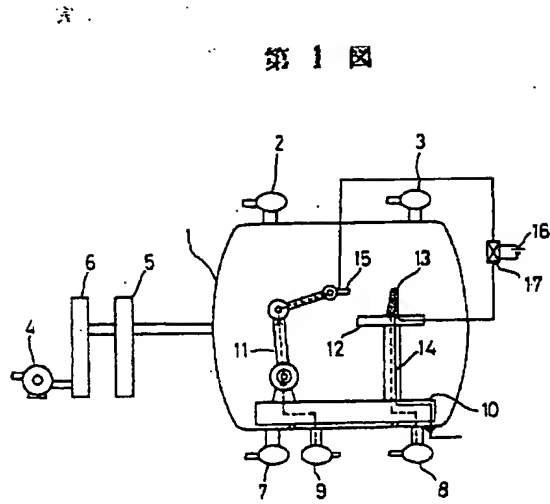
第2図は、キャビテーションエロージョン試験装置の略線図、

第3図は、キャビテーションエロージョン試験片の側面図、

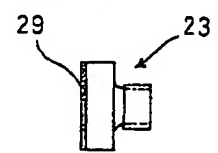
第4図はスチームタービン動翼を示し、(a)～(d)は断面図、(e)は部分斜視図である。

- 1…チャンバー、2…排気用バルブ、
- 3…吸気用バルブ、4…真空ポンプ、
- 5…マルチサイクロン、6…フィルター、
- 7…アルゴンガス供給管、
- 8…被処理材冷却用アルゴンガス供給管、
- 9…ロボットのモータ冷却用アルゴンガス供給管、
- 10…プラットフォーム、11…溶射ロボット、
- 12…回転台、13…被処理材、
- 14…温度計測用熱電対、15…溶射ガン、
- 16…直流電源、17…切換スイッチ。

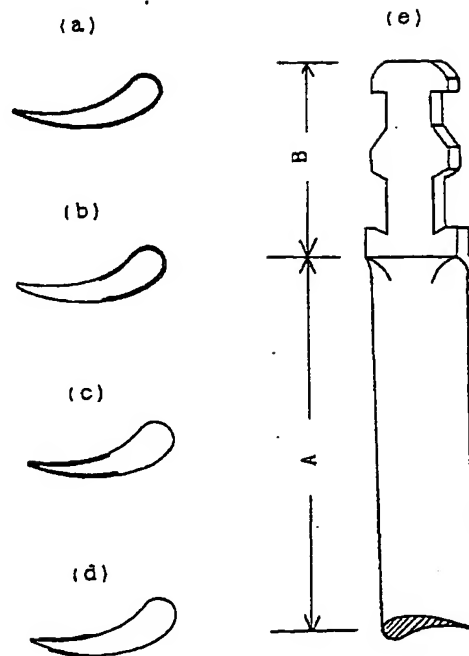
第 2 図



第 3 図



第 4 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成5年(1993)8月3日

【公開番号】特開平1-139749
 【公開日】平成1年(1989)6月1日
 【年通号数】公開特許公報1-1398
 【出願番号】特願昭62-297671
 【国際特許分類第5版】

C23C	4/02	6919-4K
	4/06	6919-4K
	4/12	6919-4K

手続補正書 (自発)

平成 4 年 6 月 1 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第297671号

2. 発明の名称

翼部材の表面処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

名 称 トーカロ株式会社

4. 代 理 人 〒104

住 所 東京都中央区銀座2丁目8番9号
 本役館銀座ビル6階 TEL 03-3561-2211

氏 名 (8068)弁理士 小 川 順 三

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第10頁第15行目の「酸化物粒子」を「酸化物」に訂正する。
- (2) 同書第12頁第2行目の「アルゴン、水素」を「アルゴン、ヘリウム、水素」に訂正する。
- (3) 同書第17頁第7行目と8行目の間に次の文を加入する。
 「なお、密封皮膜形成後の被処理材の熱処理は、従来から行われているような方法、すなわち、チャンパーから成膜製品を取り出し、真空熱処理炉で実施することも可能である。」
- (4) 同書第31頁第17行目の「Cr」を「Cr鋼」に訂正する。
- (5) 同書第32頁第15行目の「-6A1」を「6A1」に訂正する。
- (6) 同書第33頁第5行目の「酸化皮膜が」を「高温の大気中では酸化物皮膜が」に訂正する。